

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AP

(11)Publication number : 10-064520

(43)Date of publication of application : 06.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 08-239990

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1996

(72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion type nonaqueous electrolyte secondary battery improving a cycle life, increasing a discharge capacity, reducing a cost and enhancing safety.

SOLUTION: This battery comprises a positive electrode active material mainly composed of a lithium manganese compound oxide, represented by a composition range of $\text{LiMn}_a\text{Ma}/\text{cO}_4+\text{b}$ (M is metal cation except Li, $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$), negative electrode active material mainly composed of tin oxide and a nonaqueous electrolyte. Here, the positive electrode active material is $0.05\mu\text{m}$ or more $1.0\mu\text{m}$ or less in the average grain size of primary grain and $2\mu\text{m}$ or more $25\mu\text{m}$ or less in the average grain size of secondary grain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-64520

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 C
	4/58			4/58
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-239990

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月23日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命が良好で放電容量が大きく安価で安全性の高いリチウムイオン型非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 $Li_xMn_{1-y}M_{ay}O_{2+b}$ (MはLi以外の金属カチオン, $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$) の組成範囲で示されるリチウムマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質と錫酸化物主体とする負極活物質と非水電解質によって構成され、正極活物質が1次粒子の平均粒径において $0.05 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下であり、2次粒子の平均粒径において $2 \mu m$ 以上 $25 \mu m$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $Li_y Mn_{1-y} M_{1-c} O_{2+b}$ (M は Li 以外の金属カチオン, $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$) で示されるリチウムマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質と錫酸化物を主体とする負極活物質と非水電解質によって構成され、該リチウムマンガン複合酸化物の1次粒子の平均粒径が $0.05 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下であり、かつ2次粒子の平均粒径が $2 \mu m$ 以上 $25 \mu m$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 該リチウムマンガン複合酸化物の1次粒子の平均粒径が $0.1 \mu m$ 以上 $0.5 \mu m$ 以下であり、かつ2次粒子の平均粒径が $2 \mu m$ 以上 $25 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 $Li_y Mn_{1-y} M_{1-c} O_{2+b}$ (M は Li 以外の金属カチオン, $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$) の組成範囲で示されるリチウムマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質と錫酸化物を主体とする負極活物質と非水電解質によって構成され、該リチウムマンガン複合酸化物粒子のBET法で測られる比表面積が $1.0 \sim 8.0 m^2/g$ の範囲であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 該リチウムマンガン複合酸化物粒子のBET法で測られる比表面積が $1.5 \sim 5.0 m^2/g$ の範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 組成式 $Li_y Mn_{1-y} M_{1-c} O_{2+b}$ (M は Li 以外の金属カチオン) で示されるリチウムマンガン複合酸化物の y 、 a 、 c 、 b が二次電池の充放電サイクルにおいて、 $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$ の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 組成式 $Li_y Mn_{1-y} M_{1-c} O_{2+b}$ ($0 < y \leq 1.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$) で示されるリチウムマンガン複合酸化物の a の範囲が $0 < a \leq 0.2$ であり、 M が Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Cu 、 Ti から選ばれる1種以上の遷移金属元素カチオンである請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 負極活物質が錫を主体として含む非晶質の複合酸化物であり、一般式 $S_n M_x O_z$ または $S_n T_{1-x} M_x O_z$ (M は Al 、 B 、 P 、 Si 、 Ge 、周期率表第1族、第2族、第3族、ハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0.2 \leq x \leq 2$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, $1 \leq z \leq 6$, T は遷移金属を示す) で示される非晶質の活物質であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】 組成式 $Li_y Mn_{1-y} M_{1-c} O_{2+b}$ (M

は Li 以外の金属カチオン, $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$) で示されるリチウムマンガン複合酸化物が、密閉された電池内でリチウムイオンの挿入によって合成された組成式 $Li_{1-x} Mn_{1-y} M_{1-c} O_{2+b}$ ($0.3 < x < 1.2$, M は Li を除く1種以上の金属カチオン, $0 \leq a \leq 0.2$, c は M の酸化数に依存する値であり $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$) の前駆体を含む電池前駆体を充電によって活性化する方法で調製されたことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載されるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、充放電のサイクル寿命にすぐれ、保存性と安全性が改善されたリチウムイオン系非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の $LiMn_2O_4$ 、岩塩型構造の $LiMnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等が一般に用いられている。なかでも特開昭55-136131で開示される岩塩型構造の $LiCoO_2$ は高電圧と高容量を有する点で有利であるが、コバルト原料の供給量が少ないことによる製造コスト高の問題点や廃棄電池の環境安全上の問題点を含んでいる。そこで、供給量が多く低コストで環境適性の良いマンガン原料として作られるスピネル構造型の $Li_xMn_2O_4$ を正極材料に用いた二次電池の構成が、特開平3-147276、同4-123769等に提案されている。また、特開平5-13107にはコバルト酸化物にマンガン酸化物を混合して正極に用いる方法が開示されている。しかし、 $LiMn_2O_4$ は $LiCoO_2$ に比べ体積当たりの充電容量（すなわち Li 放出量）が $10 \sim 20\%$ 小さいため、高容量を有する負極活物質と組み合わせると正極活物質の使用体積が増加して負極活物質の使用量を制限する結果、電池容量が減少してしまうことが欠点であった。また他の問題として、 $LiMn_2O_4$ は Co 酸化物に比べて充電時の Li 放出率（満充電時に 95% 以上）が高いことから保存性や充放電のサイクル寿命が悪いことがしばしば問題となる。この改善法としては例えば、特開平4-141954、同4-160769、同4-345759、同5-036412、同5-283075に示されるように、マンガン酸化物に第2の金属元素を混合することで構造強化を図る手段が考えられる。しかしながらこれらの方法では、第2金属の混合率によっては結晶中の Mn 含率を低下させる結果として、容量の著しい低下を招いてしまう。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第一の課題は正極活物質に高電圧型のリチウムマンガン酸化物を用い

負極活物質に高容量の金属酸化物活物質を用いた二次電池の容量と充放電サイクル寿命を向上させることであり、第二の課題は保存性と安全性の点でも優れた二次電池を提供することであり、第三の課題はコストパフォーマンスにすぐれた二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、 $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_z$ (M は Li 以外の金属カチオン、 $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$)の組成範囲で示されるリチウムマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質と錫酸化物主体とする負極活物質と非水電解質によって構成され、正極活物質が1次粒子の平均粒径において $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、2次粒子の平均粒径において $2\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池、あるいは同様な構成において正極活物質が1次粒子の平均粒径において $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり2次粒子の平均粒径において $2\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池を用いて解決するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

①組成式 $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_z$ (M は Li 以外の金属カチオン、 $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質と錫酸化物を主体とする負極活物質と非水電解質によって構成され、該リチウムマンガン複合酸化物の1次粒子の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ2次粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

②該リチウムマンガン複合酸化物の1次粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ2次粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする項1に記載のリチウムイオン二次電池。

③ $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_z$ (M は Li 以外の金属カチオン、 $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$)の組成範囲で示されるリチウムマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質と錫酸化物を主体とする負極活物質と非水電解質によって構成され、該リチウムマンガン複合酸化物粒子のBET法で測られる比表面積が $1.0 \sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

④該リチウムマンガン複合酸化物粒子のBET法で測られる比表面積が $1.5 \sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であることを特徴とする項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

⑤組成式 $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_z$ (M は Li 以外の

金属カチオン)で示されるリチウムマンガン複合酸化物の y 、 a 、 c 、 b が二次電池の充放電サイクルにおいて、 $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$ の範囲であることを特徴とする項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

⑥組成式 $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_z$ ($0 < y \leq 1.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$)で示されるリチウムマンガン複合酸化物の a の範囲が $0 < a \leq 0.2$ であり、 M が Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Cu 、 Ti から選ばれる1種以上の遷移金属元素カチオンである項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

⑦負極活物質が錫を主体として含む非晶質の複合酸化物であり、一般式 SnM_xO_z または $\text{Sn}_y\text{T}_{1-y}\text{M}_x\text{O}_z$ (M は Al 、 B 、 P 、 Si 、 Ge 、周期率表第1族、第2族、第3族、ハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0.2 \leq x \leq 2$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, $1 \leq z \leq 6$, T は遷移金属を示す)で示される非晶質の活物質であることを特徴とする項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

⑧組成式 $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_z$ (M は Li 以外の金属カチオン、 $0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a \leq 0.2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$)で示されるリチウムマンガン複合酸化物が、密閉された電池内でリチウムイオンの挿入によって合成された組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_z$ ($0.3 < x < 1.2$, M は Li を除く1種以上の金属カチオン、 $0 \leq a \leq 0.2$, c は M の酸化数に依存する値であり $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$)の前駆体を含む電池前駆体を充電によって活性化する方法で調製されたことを特徴とする項1～7のいずれか1項に記載されるリチウム二次電池。

以下本発明について詳述する。本発明の二次電池はリチウムマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質を用いる。本発明においては、正極活物質は以下に詳述するリチウムマンガン複合酸化物そのものであってもよいし、他の酸化物を併用してもよい。本発明のリチウムマンガン複合酸化物として好ましく用いられるものは、高電圧を与えるスピネル型マンガン含有酸化物である。スピネル型酸化物は一般式 $\text{A}(\text{B}_2)_4\text{O}_{10}$ で表される構造をもち、式中酸素アニオンは立方最密充填形で配列しており、四面体および八面体の面と頂点の一部を占めている。カチオン A の分布状態によって、 $\text{A}(\text{B}_2)_4\text{O}_{10}$ を正常スピネル、 $\text{B}(\text{A}, \text{B})_4\text{O}_{10}$ を逆スピネルと呼ぶ。これらの中間の状態に当たる、 $\text{A}_x\text{B}_{4-x}(\text{A}_{1-x}\text{B}_{1-x})_4\text{O}_{10}$ の構造もスピネルとして存在する。正常スピネル構造を持つマンガン酸化物の典型として、 LiMn_2O_4 が挙げられる。この構造中で Mn カチオンの半分は3価、半分は4価となっており、平均の電荷数は3.5で与えられる。同じく活物質として知られる $\lambda\text{-MnO}_2$ は、米国特許4,246,253に示されるように、 LiMn_2O_4 の構造からリチウムが除かれた

形の欠陥のあるスピネル構造でありこの構造中ではMnカチオンはすべて4価である。本発明で用いるマンガン酸化物正極活物質は、正常スピネル型、逆スピネル型のもの、および欠陥のないスピネル構造もしくは欠陥のある化学量論的でないスピネル構造のものを含む。上記のマンガン酸化物を担持した正極を正に分極し電気化学的充電を実施すると、活物質中のLiがカチオンとなって放出され正極電位が増加するとともに、活物質中のマンガンの平均電荷は4.0に向かって増加する。平均電荷が4.0に近い高充電の状態ではマンガンイオンの不均化が進行し一部が2価のカチオンとして電解液中に溶出し、これは充放電の可逆性を悪化させる要因となる。この不均化反応を抑制し、電池のサイクル寿命を改善する1つの方法として、本発明では後述するように、マンガ

ンに対して微量の他種金属カチオン(M)を結晶構造中に添加して正極活物質を調製する。
 【0006】本発明においては、高容量化のための好ましい方法として、マンガン複合酸化物を正極活物質前駆体として含む低電圧（開放起電圧1V以下）の電池前駆体を電気化学的に活性化し、正極活物質前駆体を結晶構造が異なり、より高い電位を有する正極活物質に転換する方法によって高電圧型の二次電池を作製する。ここで、正極活物質前駆体および正極活物質として好ましく用いられるものはいずれもスピネル型結晶構造のリチウム含有マンガン複合酸化物であるが、前駆体と活物質との間では結晶の組成式のみならず結晶格子の三次配列構造が異なる。すなわち、 LiMn_2O_4 を基本構造とする本発明の活物質において、前駆体は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1.2$) の基本組成を持つ正方晶系の結晶であり、活物質は $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y \leq 1.2$) の基本組成を持つ立方晶系の結晶であり、この結果としてLiの放出吸蔵にかかわる両者の電位レベルは大きく異なる。電位レベルは前駆体では対Liで3V近く、活物質では4V近くであり、1Vの差が存在する。本発明では、二次電池に4V級の出力電圧を付与することから、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y \leq 1.2$) の基本組成を持つ立方晶系の構造を、充放電時の正極活物質として用いる。より具体的に、本発明の好ましい実施態様を説明する。上記の正極活物質を調製するために、正極活物質の前駆体である $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{M}_{1/2}\text{O}_4$ ($0.3 < x < 1.2$, Liを除く1種以上の金属カチオン, $0 \leq a \leq 0.2$, cはMの酸化数に依存する値であり $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq b < 0.3$) の組成で示される化学量論組成もしくは非化学量論組成のスピネル型マンガン複合酸化物を始めに合成し、この正極前駆体を含む電池前駆体を充電操作により活性化することによって本発明の正極活物質を含む二次電池を完成する。正極前駆体の合成は後述するように好ましくは電池の内部で、マンガン酸化物への電気化学的リチウム挿入によって行われる。前駆体及び活物質の組成中、MはMnに対

するドーブ元素であり、好ましくは3価～4価の遷移金属元素であり、さらに好ましくはCo, Ni, Fe, Cr, Cu, Tiから選ばれる遷移金属元素である。MのMnに対するドーブ率である a/c の値はMの酸化数に依存する値であり、好ましくは、正極活物質が充放電サイクルにかかわる段階においてMnの酸化数が3.5から4.0の範囲をとるような値である。また、Mのドーブ率は活物質の容量を低下させないためにはMnに対して低含量であることが好ましく、 a の値は $0 \leq a \leq 0.2$ の範囲が好ましく、さらに $0 < a \leq 0.10$ の範囲が好ましい。Mとして保存安定性を改善する点で他に好ましく用いられる元素はZr, Nb, Yである。また、Mとして同じ理由でLa, Sm, Euなどに代表させるランタニド類元素も好ましい。さらにサイクル寿命の改良と保存性の改良のために、MとしてNa, K, Ca, Mgなどのアルカリカチオンの微量をLiに対して添加することも有効である。正極活物質前駆体は実施例に示す方法などに従って、密閉された電池内部でマンガン酸化物からなる正極組成物に、正極上もしくは負極上のLi原料からLiを正極に電解挿入することによって合成する。このときLiが挿入されるレベルとして好ましいのは、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{M}_{1/2}\text{O}_4$ の組成において x が $0.5 < x < 1.2$ の範囲である。これは x が1.2を越える範囲では前駆体の構造がLi放出の可逆性の点で不安定となるためである。正極活物質前駆体は、電池前駆体を予備充電することにより前駆体組成からリチウムイオンを放出させて、活性化する。この活性化操作によって、充放電開始前（すなわち充放電サイクルに使用する前）および充放電サイクル中において $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{M}_{1/2}\text{O}_4$ ($0 < y \leq 1.2$, $0 \leq a < 0.2$) の組成範囲を維持する高電位型の正極活物質に転換される。本発明において正極活物質とは、電池完成直後の充放電サイクルに使用する前の正極材料、および充放電サイクルに使用中の正極材料の状態を意味する。

【0007】本発明の正極活物質であるリチウム含有マンガン酸化物は、充放電サイクルの可逆性と寿命を改善する目的で、特定の形態を持った粒子が用いられる。正極活物質の粒子は微粒子（ここで1次粒子と称する）からなり、その一部が凝集して比較的サイズの大きな粒子（ここで2次粒子と称する）を形成している。1次粒子の平均粒径はレーザー光の回折を利用するレーザー式粒度分布測定法で測定されるメジアン径において $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下のサイズである。2次粒子の平均粒径はメジアン径において $2 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。また、2次粒子の平均粒径はさらに好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。粒径測定においては、活物質粒子をレーザー式粒度分布測定にかけたとき、1次粒子と2次粒子に由来する2つの分布のピークもしくはプラトーが現

れることによって、1次粒子と2次粒子の2種を含む粒子群の状態を知ることができる。2次粒子の平均粒径は2種を含むこの分布図から直接読み取ることができる。一方1次粒子の平均粒径は全粒子群をふるいにかけて、5 μ m以上の粒子群を除去し、残る粒子の粒径分布をレーザー式粒度分布測定法もしくは電子顕微鏡観察法によって測定することで決定される。1次粒子の粒径は多くの場合、合成原料に用いたマンガン酸化物(二酸化マンガなど)の粒径に概ね一致することから予測することもできる。

【0008】本発明の正極活物質は、電解液との不可逆反応による充放電サイクル寿命の劣化を抑制する目的で、粒子表面積が特定の値を越えないことを特徴とする。粒子表面積はBET法による室温下の測定において1.5~8.0 m^2/g の範囲であることが必要であり、1.5~4.0 m^2/g の範囲であることが好ましい。

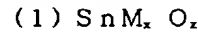
【0009】本発明の正極活物質は、リチウム塩とマンガン塩もしくはマンガン酸化物を高温で固相で反応させることで得られる。原料に炭酸リチウムと二酸化マンガを用いる場合、焼成温度は350℃から800℃、好ましくは350℃から700℃であり、焼成時間は8時間から48時間である。原料に水酸化リチウムと二酸化マンガを用いる場合、焼成温度は350℃から800℃、好ましくは400℃から750℃であり、焼成時間は8時間から48時間である。また、リチウム塩に低融点の硝酸リチウム(融点261℃)を用いる場合は、焼成温度は300℃から800℃であり、好ましくは300℃から500℃である。マンガン酸化物としては、 λ - MnO_2 、電解的に調製された MnO_2 (EMD)、化学的に調製された MnO_2 (CMD)およびそれらの混合物を用いることができる。リチウム原料としては他に、リチウム・マンガン複合酸化物(例えば、 Li_2MnO_4 など)を用いることができる。この場合はリチウム・マンガン複合酸化物を二酸化マンガなどのマンガ原料と混合して350℃~500℃の範囲で焼成する。

【0010】本発明の正極にはマンガン複合酸化物として上記の化合物のほか、岩塩型構造の LiMnO_2 、および LiMn_2O_4 にLiが挿入して生じた $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)や LiMn_2O_4 からLiが化学的に脱離して生じた $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)も添加されて良い。

【0011】正極活物質にはリチウムマンガン酸化物のほかの遷移金属複合酸化物を副活物質として混合することができる。混合する副活物質として好ましいのは同じく高容量高電圧型のリチウムコバルト複合酸化物、 Li_xCoO_2 ($0.5 < x \leq 1$)である。また、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($0.5 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$)も好ましい。LiCoO₂のほか、Coに加えて各種の遷移金

属、非遷移金属、アルカリ元素、希土類元素などが添加された固溶体も副活物質として用いることができる。活物質混合物中の副活物質の好ましい混合比率は、たとえばリチウムコバルト酸化物を副活物質とした場合、リチウムコバルト酸化物とリチウムマンガン酸化物の重量比が2/8から9/1の範囲であり、3/7から7/3の範囲となることがより好ましい。

【0012】本発明の負極に用いられる負極活物質は、錫酸化物を主体とするLi挿入可能な複合酸化物であり、これはLiを実質的に含まない負極活物質前駆体を電池内で予めLiの挿入により活性化し低電位の活物質に転化する方法により得られる。負極活物質の前駆体として好ましいものは錫を含む複合酸化物である。錫を含む複合酸化物は非晶質であることが好ましく、好ましくは次の一般式(1)もしくは(2)で示される。



ここで、MはAl, B, P, Si, Ge, 周期率表第1族, 第2族, 第3族, ハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0.2 \leq x \leq 2$, $1 \leq z \leq 6$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, Tは遷移金属を示し、好ましくはV, Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, W, Moを表す。一般式(1)のなかで好ましいのは、MがAl, B, P, Ge, 周期率表第1族, 第2族, 第3族, ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を示し、 $0.2 \leq x \leq 2$, $1 \leq z \leq 6$, 0であり、特に好ましいのは一般式(3)で示される前駆体である。



ここで、MはAl, B, P, の少なくとも1種、 M^b は周期率表第1族, 第2族, 第3族, ハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.01 \leq b \leq 1$, $0.2 \leq a+b \leq 2$, $1 \leq z \leq 6$ 。

【0013】負極活物質前駆体は電池への組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で2 θ 値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を与える物質であり、散乱帯中に結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは、2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線のうち最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線の強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下、特に好ましくは5倍以下、最も好ましくは結晶性の回折線を有しないことである。

【0014】本発明で用いる負極活物質の前駆体の例を以下に示す。 $\text{SnSi}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{2.5}$,

$\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{2.7}$, $\text{SnK}_{0.2}\text{P}$
 $\text{O}_{3.5}$, $\text{SnRb}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.25}$, SnAl
 $_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{2.5}$, $\text{SnBa}_{0.1}\text{Al}_{0.15}\text{P}$
 $_{1.45}\text{O}_{4.7}$, $\text{SnLa}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.55}$, Sn
 $\text{Na}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.45}\text{O}_{1.9}$, $\text{SnLi}_{0.2}\text{B}_{0.3}\text{P}$
 $_{0.1}\text{O}_{3.1}$, $\text{SnCs}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.55}$, SnB
 $\text{a}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.7}$, $\text{SnCa}_{0.1}\text{Al}_{0.15}\text{B}$
 $_{0.45}\text{P}_{0.55}\text{O}_{3.9}$, $\text{SnY}_{0.1}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.8}\text{P}_{0.9}\text{O}$
 $_{4.1}$, $\text{SnRb}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.7}$, SnC
 $\text{s}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.7}$, $\text{SnCs}_{0.1}\text{Al}$
 $_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$, $\text{SnK}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}$
 $_{0.4}\text{O}_{2.7}$, $\text{SnBa}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}$
 $_{0.4}\text{O}_{2.75}$, $\text{SnMg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.75}$,
 $\text{SnCa}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{SnBa}_{0.1}\text{K}$
 $_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.75}$, $\text{SnMg}_{0.1}\text{Cs}$
 $_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.75}$, $\text{SnCa}_{0.1}\text{K}_{0.1}$
 $\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.75}$, $\text{SnMg}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{A}$
 $\text{l}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.75}$, $\text{SnCa}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}$
 $\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.6}$, $\text{SnMg}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{F}$
 $_{0.2}\text{O}_{3.3}$, $\text{SnMg}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{F}_{0.2}$
 $\text{O}_{2.9}$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{B}_{0.9}\text{O}_{2.45}$, Sn
 $_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$
 $\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ba}_{0.1}\text{P}$
 $_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.9}\text{O}_{2.5}$,
 $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}$
 $_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}$
 $_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$,
 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}$
 $_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}$
 $_{0.5}\text{O}_{3.15}$, $\text{Sn}_{1.0}\text{Cs}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.05}$, S
 $\text{n}_{1.0}\text{Cs}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.20}$, $\text{Sn}_{1.0}$
 $\text{Cs}_{0.1}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.50}$, $\text{Sn}_{1.0}\text{Cs}$
 $_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.30}$, $\text{Sn}_{1.0}\text{C}$
 $\text{s}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.60}$.

【0015】本発明で用いる負極活物質は、上記の負極
 活物質前駆体にリチウムイオンを電気化学的もしくは化
 学的に予備挿入することにより得られる。電気化学的に
 リチウムイオンを挿入する方法では、本発明の正極活物
 質の前駆体を対極として、リチウム塩を含む非水電解質
 からなる電池内で負極側をカソード分極して充電を実施
 することによりリチウムイオンを挿入するか、あるいは、
 負極上に担持したリチウム金属もしくはリチウム合金
 からの直接の自己放電反応によって行われる。負極活
 物質前駆体へのLi挿入量は、特に限定されないが、例
 えばLi-Al(80-20重量%)に対し、0.05
 Vになるまで挿入することが好ましい。さらに0.1V
 まで挿入することが好ましく、特に、0.15Vまで挿
 入することが好ましい。このときの、リチウムの予備挿
 入の当量は電位に依存し3~10当量となるため、予備
 挿入の容量は通常500mAh/gの高い値となる。こ

の容量に対応させて正極側での正極活物質前駆体とLi
 (もしくはLi合金)の使用量が決定される。具体的には
 正極活物質前駆体とLi(もしくはLi合金)に含ま
 れる放出可能なLiの合計当量が上記のリチウム挿入の
 当量の0.5~2倍となるように設定することが望まし
 い。

【0016】次に、本発明で用いられる正極活物質を前
 駆体から出発して電池内の活性化によって調製する方法
 について説明する。本発明で言う正極の活性化とは、活
 物質が高い放電電位をもちながら可逆的に充放電が可能
 な(Liの放出挿入が可能な)結晶構造をとる状態まで
 電気化学的に貴な電位まで活性化されることを意味す
 る。本発明において充放電サイクルに用いる正極活物質
 Li, Mn_{1-x}M_{x/2}O_{4.5}の場合、この十分に高い電
 位とはLiに対して3.8V以上好ましくは4.2V以
 上の電位であり、4.2V以上の電位においては活物質
 の構造中のLiは0.9当量以上(4.3Vにおいては
 0.95当量以上)が放出される。しかしながらLi_y<
 1.2 Mn_{1-x}M_{x/2}O_{4.5}の構造から充電を開始したと
 きのLiの放出量(すなわち充電容量)は、活物質重量
 当たりに換算すると、たとえばLiCoO₂に対して1
 0~20%小さい。本発明の二次電池の態様のように負
 極活物質として前駆体の活性化に必要な予備充電(Li
 挿入)の容量が大きい金属酸化物が用いられる場合は、
 正極のLi放出量を取りわけ大きくすることが必要とな
 る。従って、Li, Mn_{1-x}M_{x/2}O_{4.5}を活物質に用
 いる場合は、Li, Mn_{1-x}M_{x/2}O_{4.5}にさらにLi
 が挿入した構造である還元型のLi_{1-x}Mn_{1-x}M_{x/2}
 O_{4.5}を活性化前の前駆体の用いて、負極活物質前駆体
 へのLi放出量を増加させる必要がある。

【0017】活性化前の前駆体のLi_{1-x}Mn_{1-x}M_{x/2}
 O_{4.5}は保存上不安定であるために、本発明ではこ
 の前駆体の合成は電池の内部で、正極上の含マンガン複
 合酸化物と正極上もしくは負極上に担持したLi金属と
 の電池内での放電反応によって実施する。この放電の過
 程において、負極上にLiを担持した場合は、放電は外
 部回路を通じて電池を放電する事で実施されるが、この
 とき負極活物質前駆体には負極上のリチウムの一部が自
 己放電によって同時に挿入される。ここで、正極上もし
 くは負極上にLi金属を担持する方法としては以下の方
 法が用いられる。

- 1) 活物質前駆体が担持された集電体にLiもしくはLi
合金を電気的に接合する。
- 2) 活物質前駆体が担持された集電体の活物質前駆体層
の表面にLiもしくはLi合金の薄膜を接合する。
- 3) 活物質前駆体が担持された集電体の活物質前駆体層
上に被覆された導電材などを含む表面保護層の上にLi
の薄膜を接合する。

上記の方法のなかで好ましい方法は2と3であり、特に
 好ましいのは3の方法である。すなわち3の方法では活

物質前駆体とLiとの間に適当な導電性を持った中間層が挿入されることによって、活物質前駆体とLiとの急激な反応が緩和され、反応に伴う発熱を抑制することができる。本発明において、活性化終了後の二次電池が充放電のサイクルを行う際、正極活物質たるリチウムマンガ複合酸化物の組成は、高い電池放電電圧を保持する必要性から $Li_y Mn_{1-y} M_{1-y} O_{4+y}$ ($0 < y < 1.2$)の組成の範囲にあり、充放電サイクルにかかわる正極活物質の組成が $Li_y Mn_{1-y} M_{1-y} O_{4+y}$ ($1.2 < y$)となることはない。また、本発明の二次電池の充放電サイクルに関わる正極活物質の組成のより好ましい範囲は、 $Li_y Mn_{1-y} M_{1-y} O_{4+y}$ において、 $0 < y \leq 1$ であり、特に好ましい範囲は $0.05 < y < 0.9$ で*

組成番号 (正極活物質の組成範囲)

充放電サイクル前(放電状態)

1. $Li_{0.9} Mn_{2.0} O_4$
2. $Li_{0.9} Mn_{1.9} Co_{0.1} O_4$
3. $Li_{0.9} Mn_{1.9} Fe_{0.1} O_4$
4. $Li_{0.9} Mn_{1.9} Cr_{0.05} O_4$
5. $Li_{0.9} Mn_{1.9} Cu_{0.1} O_4$
6. $Li_{0.9} Mn_{1.95} Ni_{0.05} O_4$
7. $Li_{0.9} Mn_{1.95} Ti_{0.05} O_4$
8. $Li_{0.9} Mn_{1.95} Zr_{0.05} O_4$
9. $Li_{0.9} Mn_{1.95} Nb_{0.05} O_4$
10. $Li_{0.9} Mn_{1.95} Y_{0.05} O_4$
11. $Li_{0.9} Mn_{1.95} Al_{0.05} O_4$
12. $Li_{1.0} Mn_{1.97} Na_{0.03} O_4$
13. $Li_{1.0} Mn_{1.97} Mg_{0.03} O_4$
14. $Li_{1.0} Mn_{1.97} Ca_{0.03} O_4$
15. $Li_{1.0} Mn_{1.97} Cs_{0.03} O_4$
16. $Li_{1.0} Mn_{1.92} La_{0.08} O_4$
17. $Li_{1.0} Mn_{1.92} Ce_{0.08} O_4$
18. $Li_{1.0} Mn_{1.92} Nd_{0.08} O_4$
19. $Li_{1.0} Mn_{1.92} Sm_{0.08} O_4$
20. $Li_{1.0} Mn_{1.92} Eu_{0.08} O_4$

【0019】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、上記のリチウム合金などやリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素質化合物(例えば、特開昭58-209、86

4、同61-214、417、同62-88、269、同62-216、170、同63-13、282、同63-24、555、同63-121、247、同63-121、257、同63-155、568、同63-276、873、同63-314、821、特開平1-204、361、同1-221、859、同1-274、360など)があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムイオンを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解析出反応を利用するものではない。

【0020】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラー

*ある。本発明において、二次電池が充放電サイクルに使用される前の(すなわち正極の活性化終了後の)状態における正極活物質の組成とは、電池の充電状態もしくは放電状態のいずれかの組成を意味する。充電状態は活性化の終了直後の状態に対応し、リチウムイオンが放出された状態であり、放電状態は出荷時の安全を保証するための適当な電池電圧まで電池を放電した状態に対応し、リチウムイオンが挿入された状態である。

【0018】下記に、本発明の二次電池に用いる正極活物質について、充放電サイクルに使用する前の活物質組成(ただし放電状態)と、充放電サイクル中の活物質組成について、好ましい具体例を列挙する。

充放電サイクル使用時

- $Li_{0.1} \sim_{0.9} Mn_{2.0} O_4$
- $Li_{0.1} \sim_{0.9} Mn_{1.9} Co_{0.1} O_4$
- $Li_{0.1} \sim_{0.9} Mn_{1.9} Fe_{0.1} O_4$
- $Li_{0.1} \sim_{0.9} Mn_{1.9} Cr_{0.05} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{0.9} Mn_{1.9} Cu_{0.1} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{0.9} Mn_{1.95} Ni_{0.05} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{0.9} Mn_{1.95} Ti_{0.05} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{0.9} Mn_{1.95} Zr_{0.05} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{0.9} Mn_{1.95} Nb_{0.05} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{0.9} Mn_{1.95} Y_{0.05} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{0.9} Mn_{1.95} Al_{0.05} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.97} Na_{0.03} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.97} Mg_{0.03} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.97} Ca_{0.03} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.97} Cs_{0.03} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.92} La_{0.08} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.92} Ce_{0.08} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.92} Nd_{0.08} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.92} Sm_{0.08} O_4$
- $Li_{0.2} \sim_{1.0} Mn_{1.92} Eu_{0.08} O_4$

などを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀(特開昭63-148、554)など)粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体(特開昭59-20、971)などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15重量%が特に好ましい。

【0021】結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシ

プロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、2〜30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0〜30重量%が好ましい。

【0022】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 973）、トリメトキシメタン（特開昭61-4, 170）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15, 771、同62-22, 372、同62-108, 474）、スルホラン（特開昭62-31, 959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44, 961）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290, 069、同62-290, 071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32, 872）、ジエチルエーテル（特開昭63-62, 166）、1, 3-ブロパンサルトン（特開昭63-102, 173）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ （特開昭57-74, 974）、低級脂肪酸カルボン酸リチウム（特開昭60-41, 773）、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI （特開昭60-247, 265）、クロロボランリチウム（特開昭61-165, 957）、四フェニルホウ酸リチウム（特開昭61-214, 376）などの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質

や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6〜0.6/0.4（1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6〜0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2〜3モルが好ましい。

【0023】また、電解液の他に次の様な有機固体電解質も用いることができる。たとえば、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135, 447）、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254, 302、同62-254, 303、同63-193, 954）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許第4, 792, 504、同4, 830, 939、特開昭62-22, 375、同62-22, 376、同63-22, 375、同63-22, 776、特開平1-95, 117）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256, 573）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278, 774）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1, 768）も知られている。

【0024】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として有用な範囲が用いられる。例えば、0.01〜10 μm が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5〜300 μm が用いられる。電解質にポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねる場合がある。

【0025】放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ビリジン（特開昭49-108, 525）、トリエチルフォスファイト（特開昭47-4, 376）、トリエタノールアミン（特開昭52-72, 425）、環状エーテル（特開昭57-152, 684）、エチレンジアミン（特開昭58-87, 777）、n-グライム（特開昭58-87, 778）、ヘキサリン酸トリアミド（特開昭58-87, 779）、ニトロベンゼン誘導体（特開昭58-214, 281）、硫黄（特開昭59-8, 280）、キノンイミン染料（特開昭59-68, 184）、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダゾリジノン（特開昭59-154, 77

8)、エチレングリコールジアルキルエーテル(特開昭59-205, 167)、四級アンモニウム塩(特開昭60-30, 065)、ポリエチレングリコール(特開昭60-41, 773)、ピロール(特開昭60-79, 677)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89, 075)、三塩化アルミニウム(特開昭61-88, 466)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161, 673)、トリエチレンホスホンアミド(特開昭61-208, 758)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80, 976)、モルフォリン(特開昭62-80, 977)、カルボニル基を持つアリアル化合物(特開昭62-86, 673)、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン(特開昭62-217, 575)、二環性の三級アミン(特開昭62-217, 578)、オイル(特開昭62-287, 580)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121, 268)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121, 269)などが挙げられる。

【0026】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36, 632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134, 567)。

【0027】正極や負極の合剤には電解液あるいは支持塩を含ませてもよい。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36, 633)、電解液(特開昭57-124, 870)を含ませる方法が知られている。また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤(特開昭55-163, 779)やキレート化剤(特開昭55-163, 780)で処理したり、導電性高分子(特開昭58-163, 188, 同59-14, 274)、ポリエチレンオキサ이드など(特開昭60-97, 561)の表面層の被覆によって改質する方法が挙げられる。また、同様に負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を被覆したり(特開昭58-111, 276)、Li塩により表面処理する(特開昭58-142, 771)ことが挙げられる。

【0028】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これ

らの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、5~100μmのものが用いられる。

【0029】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。コインやボタンでは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状にプレスされて用いられる。また、シート、シリンダー、角では、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布、乾燥、脱水、プレスされて用いられる。その塗布厚みは、電池の大きさにより決められるが、乾燥後の圧縮された状態で、10~500μmが特に好ましい。

【0030】本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコンポケット(バームトップ)パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ベージャ、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器(ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など)などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0031】

【実施例】以下に電池作製の実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【負極活物質前駆体の合成例、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ 】
 SnO 67.4g、 B_2O_3 17.4g、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 102.8gを混合し、自動乳鉢で十分に粉碎、混合した後、アルミナ製のつばにセットしてアルゴンガス雰囲気下で1000℃で10時間焼成を行った。焼成後、100℃/分の速度で急冷し、黄色透明ガラス状の負極活物質前駆体 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ を得た(化合物A-1)。活物質のX線回折を測定したところ、結晶構造に帰属する回折線は検出されず、活物質構造がアモルファス(非晶質)であることが判明した。同様な方法で、下記の負極活物質前駆体を合成した。

$\text{Sn}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{PO}_3$ (化合物A-2)

$\text{Sn}_{1.0}\text{Cs}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.0}$
(化合物A-3)

【0032】〔正極活物質合剤の調製の例〕正極活物質前駆体の原料に用いるリチウムマンガン酸化物として $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ を下記の方法で合成した。粒径0.5~30 μm (1次粒子、2次粒子を含む)、BET表面積40~70 m^2/g の化学合成二酸化マンガ(10)
ン(CMD、不純物としてそれぞれ1重量%以下の Mn_2O_3 と Mn_3O_4 、および3重量%以下の硫酸塩と水分、0.5重量%以下のNa、K、Caを含む)と平均粒径を1~10 μm に粉砕した水酸化リチウム、および炭酸コバルトを上記化学式の化学量論量比で混合し、混合物を、600℃で4時間加熱処理した後に、650℃から750℃の範囲で温度条件を変えて18時間空气中で焼成した。最終焼成物を室温までおよそ2℃/分の速度で徐冷したのち、自動乳鉢で一次粉砕を行った。次いで振動ミルを用いて粉砕の強度と時間の条件を制御し、上記の焼成温度条件とそれぞれ組み合わせることにより、最終的に粒子形状の違う数種の活物質粒子を調製した。その結果、得られた粒子は、レーザー式粒度分布測定により一次粒子の平均メジアン径が0.5 μm であり、二次粒子の粒径は8~40 μm で変動した。BET法表面積も粉砕条件に依存し1~10 m^2/g の範囲であった。以上のように粒径分布と比表面積の異なる正極活物質前駆体の原料のシリーズを調製した。構造と組成をICPとX線回折で同定した結果、焼成物はスピネル結晶型構造の $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ (化合物C-1)であった。 $\text{Cu}\alpha$ 線を用いたX線回折における $2\theta=36$ の回折ピークの半値幅はおよそ0.3°であり、その強度は $2\theta=18.6$ のピークに対して27%の値であった。また結晶のa軸の格子定数は8.22Åであった。また、焼成物中には微量の LiMnO_2 が混入されていることもわかった。この焼成物5gを100ccの純水に分散してpHを測定した結果、8.0であった。図2写真はこのようなして製造した活物質粒子C-1の電子顕微鏡像である。

【0033】また、上記の正極活物質前駆体原料の焼成法において、Mn以外の遷移金属を添加しないで水酸化リチウムとEMDをモル比1.02:2で混合し、焼成することにより $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を合成した(化合物C-0)。次に、Mnに対してドープする金属元素の原料として炭酸コバルトに替えて、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Al_2O_3 を用いて、上記と同様な加熱条件の範囲で焼成を行い、粉砕を実施した結果、平均粒径と比表面積の異なる下記の正極活物質前駆体原料、C-2~4を得た。

$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ (化合物C-2)

$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$ (化合物C-3)

$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ (化合物C-4)

なお、これらの正極活物質前駆体原料の粒径、比表面積

の値は、これらの原料から後述の充放電反応(リチウムイオンの挿入放出)によって作られる本発明の正極活物質(充放電サイクル前及びサイクル中)においても実質的に同等の値をとることを確認した。

【0034】〔電極合剤シートの作製例〕正極活物質前駆体原料として化合物C-1を87重量%、鱗片状黒鉛を6重量%、アセチレンブラック3重量%、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンの水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%からなる混合物に水を加えて混練し、得られたスラリーを厚さ30 μm のアルミニウムフィルムの両面に塗布して、正極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量はおよそ340 g/m^2 、塗布膜の厚みはおよそ120 μm であった。負極活物質前駆体として化合物A-1を86重量%、鱗片状黒鉛を6重量%、アセチレンブラック3重量%、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水分散物4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%からなる混合物に水を加えて混練し、得られたスラリーを厚さ18 μm の銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量はおよそ70 g/m^2 、塗布膜の厚みはおよそ30 μm であった。さらに負極シートの活物質層の表面に、鱗片状黒鉛と酸化アルミニウムの1:4(重量比)の混合物からなる保護層(平均厚さ5 μm)を塗設した。同様な方法で、負極活物質前駆体として化合物A-1にかえてA-2、A-3を塗布して作った活物質層の表面に上記の保護層を塗設し、各種活物質を塗設した表面保護層付きの負極シートを作製した。

【0035】〔シリンダー型電池の作製例〕厚さ35 μm の金属Li箔を幅5mm長さ37mmの断片に裁断し、露点-60℃の乾燥空气中で、上記の負極活物質A-1~3を塗布した負極シートの両面の表面保護層の上に、2mmの規則的間隔を置いて圧着ローラーを用いて付着させた。負極シートへのLi付着量は重量としておよそ110mgであった。上記の正極シートを35mmの幅に裁断し、負極シートを37mmの幅に裁断して、シートの末端にそれぞれアルミニウム、ニッケルのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃の乾燥空气中で150℃で2時間脱水乾燥した。第1図の電池断面図に示したように、脱水乾燥済みの正極シート(8)、セパレーターとして多孔性プロピレンフィルム(セルガード2400)(10)、脱水乾燥済みの負極シート(9)、そしてセパレーター(10)の順でこれらを積層し、巻き込み機で渦巻き状に巻回した。この巻回体をニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(11)(負極端子を兼ねる)に収納した。この電池缶の中に電解質として1mol/lリチウムLiPF₆(エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの2:2:6(体積比)混合液)を注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を

介してかして直径14mm高さ50mmの円筒型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)とあらかじめリード端子により接続し、電池内には安全弁(14)を設けた。

【0036】以上のようにして、粒径と比表面積の異なる各種化学組成の正極活物質とLiを担持した各種化学組成の負極活物質を組み合わせる円筒型リチウムイオン二次電池の前駆体サンプルを作成した。電池前駆体は、室温で12時間放置後、0.1Aの一定電流のもとで1時間予備充電を行い、次いで50℃のもとで7日間エージングを実施した。このエージングの工程で、負極上に担持したLiの全ては負極活物質前駆体の中に挿入されたことを確認した。この電池を活性化のために、低電流密度で室温下で4.2Vまで充電を行った。この活性化によって正極活物質はLiの約85%を放出し、Liに対しておよそ4.15Vの高電位を有する立方晶系*

*のスピン型構造の活物質に変換された。以上の電池を、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.8V、充放電電流密度1mA/cm²のもとで繰り返し充放電させて充電容量を評価した。

【0037】上記の電池について、正極活物質原料の組成、および正極活物質の平均粒径およびBET法比表面積値、負極活物質の組成と、電池の放電容量と充放電サイクル寿命の関係を表1に整理した。これらの電池について、正極の活性化はいずれもリチウムマンガン複合酸化物の活物質組成が、 $Li_{0.05} \sim 0.20 Mn_{2-x} M_{x/2} O_4$ の範囲となる程度の深度まで実施し、この組成範囲の活物質を充放電サイクル前の正極活物質(充電状態)に用いた。また、これらの活物質を上記の電圧条件下で充放電サイクルに使用したときの、サイクル中の正極活物質の組成範囲は、いずれも $Li, Mn_{2-x}, M_{x/2}, O_4$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.95$ であった。

【0038】

表1. 電池の放電容量と平均放電電圧の比較

活物質の 原料組成	正極活物質の粒径と比表面積			負極 組成	放電容量 (Ah)	サイクル性 容量維持率 (%)
	粒子平均径(μm)	比表面積				
	1次粒子	2次粒子	(m ² /g)			
C-0	0.5	35	1.3	A-1	0.48	87
C-0	0.5	30	1.5	A-1	0.50	87
C-0	0.5	22	3.5	A-1	0.52	91
C-0	0.5	12	8.0	A-1	0.52	90
C-0	0.5	8	9.0	A-1	0.52	86
C-1	0.5	33	1.3	A-1	0.47	89
C-1	0.5	29	1.5	A-1	0.49	89
C-1	0.5	21	2.7	A-1	0.50	95
C-1	0.5	13	4.5	A-1	0.51	93
C-1	0.5	10	8.8	A-1	0.51	88
C-2	0.5	35	1.5	A-3	0.46	88
C-2	0.5	28	1.5	A-3	0.47	88
C-2	0.5	21	2.9	A-3	0.49	94
C-2	0.5	13	5.0	A-3	0.49	92
C-2	0.5	10	9.2	A-3	0.50	87
C-3	0.5	33	1.5	A-3	0.46	88
C-3	0.5	28	1.5	A-3	0.48	89
C-3	0.5	17	3.9	A-3	0.50	95
C-3	0.5	13	4.5	A-3	0.50	93
C-3	0.5	10	8.5	A-3	0.51	89
C-4	0.3	38	1.2	A-2	0.45	88
C-4	0.3	28	1.5	A-2	0.48	89
C-4	0.3	20	2.1	A-2	0.49	93
C-4	0.3	13	5.0	A-2	0.51	93
C-4	0.3	9	8.5	A-2	0.51	88

【0039】表1の結果から、下記の傾向が明らかである。

1. 正極活物質の粒径は、1次粒子の平均粒径が1μm以下、2次粒子の粒径が25μm以下の条件下で、容

量とサイクル寿命の改善に効果が見られる。

2. 正極活物質の比表面積は、1.5~8.0m²/gとくに1.5~4.0m²/gの範囲であることがサイクル寿命の点ですぐれている。

3. 正極の組成に関して、Mnに対してLi以外の第2金属を含有する活物質は容量は同等以下であるが、サイクル寿命において著しい改善が見られる。

【0040】

【発明の効果】1次粒子の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、2次粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であり、粒子の比表面積が $1.5\sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ であるリチウムマンガン複合酸化物からなる正極活物質、錫酸化物を主体とする負極活物質を用いる非水電解液系リチウムイオン電池を用いることで、サイクル寿命*10

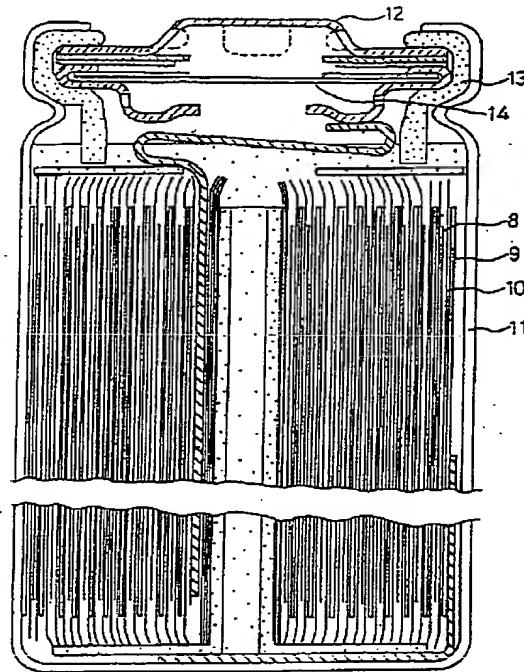
*の改善された低コストのリチウムイオン二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製したシリンダー型二次電池の断面図を示したものであり、部材の(1)～(14)は実施例で説明したとおりである。

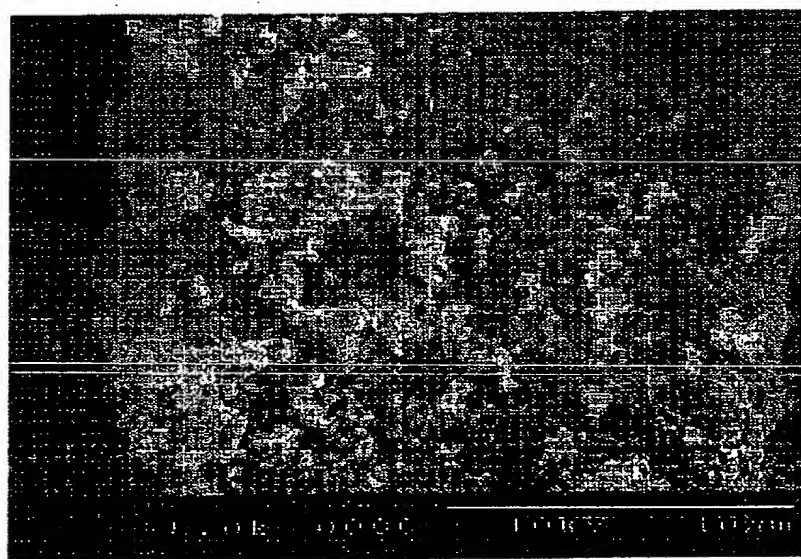
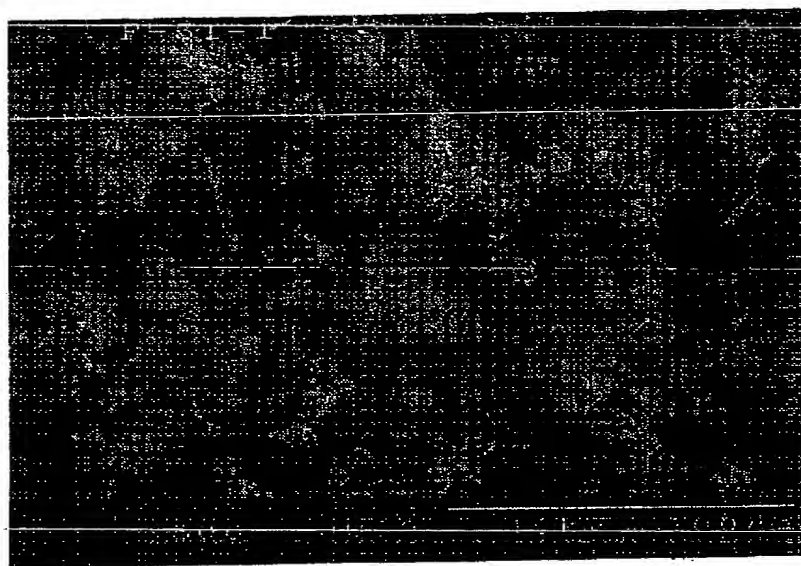
【図2】写真は本発明の実施例に記載する正極活物質C-1の電子顕微鏡写真像であり、微粒子(1次粒子)とそれらが凝集して作る2次粒子からなっている。

【図1】



【図2】

LiMn₂O₄ 電子顕微鏡写真



図面代用写真